



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 223 590**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: **C07C 2/66**  
**C07C 15/02**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **00967735 .2**

⑧⑥ Fecha de presentación: **20.09.2000**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1242343**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **25.09.2002**

⑤④ Título: **Alquilación de compuestos aromáticos.**

③⑩ Prioridad: **20.09.1999 EP 99307421**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2005**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2005**

⑦③ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas**  
**c/ Serrano, 113**  
**28006 Madrid, ES**  
**Universidad Politécnica de Valencia**

⑦② Inventor/es: **Van den Brink, Peter, John;**  
**Corma Canos, Avelino;**  
**Creyghton, Edward, Julius;**  
**Fornes Segui, Vicente y**  
**Martínez Soria, Vicente**

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

**Aviso:** En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Alquilación de compuestos aromáticos.

La presente invención concierne a la alquilación aromática usando material relacionado con la zeolita.

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos de aluminosilicato que tienen una estructura tridimensional uniforme. Debido a su estructura cristalina uniforme, se les ha encontrado uso muy diverso en la industria en la que se requiere o es ventajosa la selectividad de forma. Por lo tanto, se proponen las zeolitas para usarlas, entre otros, como adsorbentes, por ejemplo, para purificación, como catalizadores para procedimientos químicos y petroquímicos, y como intercambiadores de iones, por ejemplo, como agentes para reducir la dureza del agua.

La nomenclatura de los materiales zeolíticos está determinada por la Structure Commission de la International Zeolite Association (IZA-SC), a la que la IUPAC le ha dado la autoridad para asignar los códigos de los tipos de estructuras para todas las topologías marco únicas y confirmadas. Actualmente, la terminología definitiva se registra en el Atlas of Zeolite Structure Types (4ª edición, autores W.M. Meier, D.H. Olson y Ch. Baelecher, o accesible, de forma regularmente actualizada, en la dirección Web [www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/AtlasHome.html](http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/AtlasHome.html)). Este manual registra cronológicamente la topología de cada tipo de zeolita que se considera que es una estructura nueva e independiente y actualmente cita aproximadamente 125 estructuras de zeolita independientes.

Típicamente, en la síntesis de zeolitas las materias primas, incluyendo primordialmente las fuentes de aluminio y silicio, reaccionan en un gel de síntesis acuoso para formar cristales, los cuales cuando crecen se secan y a menudo se calcinan para eliminar el agua de los poros formados y proporcionar la útil y distintiva estructura porosa. En los últimos tiempos se han hecho intentos de diseñar materiales zeolíticos mediante el uso en el gel de síntesis de agentes orgánicos direccionadores de estructura (también conocidos como templates). Estos productos químicos se usan para asegurar un tamaño de poro particular dentro de la estructura de la zeolita resultante del secado y la calcinación, y eliminar de allí, entre otros, al template de la estructura cristalina formada.

Los materiales zeolíticos designados por la IZA-SC como de la topología MWW son materiales multicapas que tienen dos sistemas de poros surgiendo de la presencia de anillos tanto de 10 como de 12 miembros. El Atlas of Zeolite Structure Types clasifica cinco materiales de nombres diferentes que tienen la misma topología: MCM-22, ERB-1, ITQ-1, PSH-3, y SSZ-25. Se describe que las zeolitas del tipo MWW tienen usos variados. La memoria descriptiva de la patente de EE.UU. número 4.826.667 describe que la zeolita SSZ-25 es primordialmente útil para las reacciones catalizadas de conversión de hidrocarburos, tales como craqueo catalítico, hidrocrqueo, hidrodessparafinado, reacciones de formación de olefinas y compuestos aromáticos tales como la isomerización del xileno, pero también como un adsorbente, como un agente de carga y como un agente para reducir la dureza del agua. La memoria descriptiva de la patente de EE.UU. número 4.954.325 lista 16 usos diferentes para el material conocido ahora como MCM-22.

La alquilación aromática es uno de tales usos. Muchos de los compuestos importantes alquil-aromáticos usados como intermedios petroquímicos se producen por alquilación de benceno con mono-olefinas. La síntesis de etilbenceno y de cumeno son dos ejemplos comercialmente importantes. En el primero, el benceno se transforma catalíticamente a etilbenceno con etileno, en la producción de cumeno el benceno se hace reaccionar con propileno. En particular, la mayoría del etilbenceno requerido para la producción de estireno se fabrica sintéticamente. Antes de la llegada de las zeolitas, tal alquilación se llevaba a cabo usando un catalizador del tipo Friedel-Crafts tal como cloruro de aluminio (en alquilación en fase líquida) y trifluoruro de boro (en alquilación en fase vapor), pero estos catalizadores son corrosivos y presentan problemas operacionales, de manejo y de eliminación.

Muchas zeolitas y materiales relacionados con la zeolita se han propuesto para la alquilación de compuestos aromáticos (zeolita beta (US-A-4.891.458), ZSM-5, ZSM-12 (US-A-3.755.483, US-A-4.393.262, US-A-4.469.908), SSZ-25 (US-A-5.149.894), MCM-49 (US-A-5.493.065), MCM-36 (US-A-5.229.341), MCM-56 (US-A-5.453.554)) pero pocos han demostrado actualmente ser útiles comercialmente. Inicialmente, se usaron los catalizadores ácidos ZSM-5 y permitieron que la producción de etilbenceno en fase vapor operara con éxito a escala comercial; la zeolita Y se ha usado comercialmente en la producción de cumeno en fase líquida; y actualmente se usa MCM-22 en la producción de etilbenceno en fase líquida, éstas son las pocas zeolitas reconocidas que se usan comercialmente (véase Hydrocarbon Processing, March 1999, Petrochemical Processes '99, Ethylbenzene). Ninguna de las otras zeolitas del tipo MWW han encontrado aparentemente uso comercial en la alquilación de compuestos aromáticos, ni ninguna de las formas estrechamente relacionadas de MCM-22: MCM-49, que se considera comúnmente que es una forma al menos parcialmente rellena de template de MCM-22, MCM-36, que es una forma en columna de MCM-22 preparada apilando precursor de MCM-22 estratificado, hinchado, con el fin de aumentar la distancia entre las capas y así aumentar la superficie específica disponible catalíticamente activa, o MCM-56, otro material multicapas relacionado con MCM-22.

Una de las razones de que tan pocas zeolitas encuentren uso en la alquilación comercial es que el ensuciado o coquización es un problema grave en condiciones industriales, y los poros finos del material zeolítico se pueden obstruir o coquizar provocando la desactivación rápida particularmente con catalizadores de alta actividad. Tal ensuciado puede venir, por ejemplo, por la deposición de reactivo de olefina oligomerizada (particularmente un problema con propileno) o la deposición de otro material subproducto carbonoso. Incluso las zeolitas actualmente en uso comercial necesitan ser regeneradas regularmente en un sistema "alternante" en el que se usan dos reactores de manera que el

procesamiento y la regeneración se pueden procesar en tándem sin interrumpir la producción - éste es particularmente el caso con la alquilación en fase vapor a alta temperatura para producir etilbenceno. Continua habiendo una necesidad en la alquilación aromática industrial de materiales tipo zeolitas que puedan combinar una elevada actividad con una vida de catalizador prolongada (es decir, una baja tendencia a la coquización).

Se ha encontrado ahora que el material óxido, en su forma calcinada, que es la forma desestratificada de las zeolitas estratificadas del tipo MWW no sólo exhibe actividad útil de alquilación de compuestos aromáticos sino que también tiene actividad y vida de catalizador aumentada sobre el catalizador de alquilación comercial de más éxito del tipo MWW, MCM-22.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento de alquilar un compuesto aromático con un agente olefina de alquilación que comprende poner en contacto el compuesto aromático con el agente olefina de alquilación en presencia de un material óxido calcinado que es una zeolita MWW desestratificada.

La desestratificación de la zeolita MWW se puede conseguir por deslaminación del intermedio estratificado (formado a partir de un gel de síntesis que incluye un agente direccionador de estructura), en la que las capas se separan por escisión antes de la etapa de secado o calcinación que fijaría el material estratificado en una estructura sólida, de cristal multi-capas. Normalmente, para la forma MWW de zeolita el intermedio estratificado se ha hinchado con un agente tensioactivo a un pH alto (normalmente por encima de 11); por lo tanto, la deslaminación causa la desestratificación de este intermedio estratificado hinchado. Para las zeolitas SSZ-25, el agente direccionador de estructura contiene iones amonio cuaternario de adamantano, y es, por ejemplo, el hidróxido. Para las zeolitas PSH-3, ERB-1 y MCM-22 el material templatado utilizado es hexametileneimina. Para la zeolita ITQ-1, el material templatado es una mezcla de iones amonio cuaternario de adamantano y hexametileneimina. Cuando los materiales templatado son de tamaño molecular tan significativamente diferentes entonces las capas de los intermedios estratificados cuando se hinchan se espacian por separado diferentemente dependiendo del tamaño molecular (una molécula más pequeña permite un espaciamiento más cercano y una molécula más grande un espaciamiento que está más separado). Dado que los diagramas de difracción de rayos-X (DRX) de estos materiales detectan las capas y su espaciamiento, entonces el uso de un templatado diferente da origen a un DRX diferente entre intermedios. Sin embargo, como se puede concluir de la inclusión de los materiales en el mismo tipo de topología (MWW), la estructura de poros esencial o característica de las capas individuales sería la misma.

Las zeolitas tipo MWW y sus intermedios tienen del orden de 10 capas en la estructura zeolítica. Una zeolita MWW desestratificada se sobreentiende en la presente memoria como el material formado u obtenido cuando la estructura multicapas característica de un precursor de zeolita MWW se rompe para dar fragmentos discretos cada uno de los cuales contiene sustancialmente menos de cinco capas; esto se puede valorar fácilmente por la persona experta en la técnica de caracterización de zeolitas. La deslaminación permite que se prepare un material óxido que es adecuado, predominantemente (50% o más) de material de una sola capa, siendo el resto del material sólo de dos o posiblemente tres capas, pero teniendo todavía los sistemas de 10 y 12 anillos característicos de los materiales del tipo MWW. Preferiblemente, al menos 70% del material deslaminado está en forma de una sola lámina o capa, y especialmente al menos 90%.

Se ha descrito esta técnica de deslaminación y un material óxido desestratificado muy adecuado en la memoria descriptiva de la patente internacional número WO 97/17.290. El material óxido calcinado se describe en esa memoria como que posee canales formados por anillos atómicos de 10 miembros (llamados 10 MR) que tienen un diámetro de poro de 0,56 nm (5,6 Å) y cavidades con forma de cáliz que miden 0,8 x 0,7 nm (8 x 7 Å) que están abiertos al exterior mediante anillos atómicos de 12 miembros (llamados 12 MR), como se deduce de la alta capacidad de absorción para la molécula voluminosa 1,3,5-trimetilbenceno (al menos 0,50 mmol/g). El material deslaminado se describió especialmente para usar en craqueo catalítico de materiales bases hidrocarbonosos. Este material se conoce ahora como ITQ-2 (Nature, Vol. 396, 353-356, 26 de noviembre de 1998).

Se obtiene por un procedimiento que comprende, antes de la calcinación, deslaminar al menos parcialmente un material óxido estratificado hinchado que tiene un diagrama de difracción de rayos-X que incluye valores sustancialmente como los que se exponen en la Tabla II a continuación:

TABLA II

d (Ångstrom)	Intensidad relativa, I/I <sub>o</sub> x 100
>32,2	vs
12,41±0,25	w-s
3,44±0,07	w-s

El material deslaminado puesto como ejemplo en el documento WO 97/17.290 se había preparado a partir de precursor hinchado de MCM-22 y se comparó con MCM-22 y se halló que tenía una superficie específica aumentada, una acidez Bronsted reducida y una acidez Lewis parecida o ligeramente aumentada.

La deslaminación se puede conseguir por cualquier técnica que sea capaz de someter el material intermedio MWW estratificado hinchado a una tensión adecuadamente alta a nivel molecular para separar por escisión las capas sin dañar la estructura microporosa de las capas individuales. Dos ejemplos de tales técnicas son disrupción ultrasónica y agitación de alta cizalla, alta velocidad (también llamada cavitación hidrodinámica). Como se indicó anteriormente, tales materiales calcinados deslaminados ya han demostrado que tienen actividad aumentada para el craqueo catalítico sobre MCM-22. El craqueo catalítico requiere un catalizador ácido que pueda acomodar las moléculas grandes que están presentes en una alimentación mezcla de hidrocarburos pero más particularmente que permita la salida rápida de las moléculas una vez craqueadas. En esta situación, la acidez es menos importante que una trayectoria de difusión reducida que evite el sobrecraqueo a hidrocarburos gaseosos menos útiles.

Sin embargo, para ser útil comercialmente como catalizador de alquilación, la alta acidez y la vida de catalizador mejorada son ambas tan importantes como la accesibilidad al sitio catalítico. Cabría esperar que los materiales deslaminados, aunque proporcionen una superficie específica aumentada, tendrían una vida de catalizador equivalente a la de los materiales estratificados MWW, teniendo un sistema de poros o canales 10 MR común interno que estaría sujeto a la misma tendencia a bloquearse o coquizarse por subproductos oligomerizados u otras reacciones secundarias. Adicionalmente, de la comparación de ITQ-2 y MCM-22 en el documento WO 97/17.290, el nivel de acidez del material deslaminado es menor o en el mejor de los casos parecido al del material multicapas, y por lo tanto, el nivel de actividad de alquilación se esperaría que fuese también más bajo o del mismo orden que el del material deslaminado.

Sin embargo, sorprendentemente se ha encontrado que en comparación con MCM-22, el material deslaminado ITQ-2, aunque de acidez parecida o inferior y teniendo la misma estructura microporosa 10 MR, exhibe una actividad significativamente mayor para la producción de etilbenceno y para la producción de cumeno, y una vida de catalizador más larga particularmente para la transformación de benceno-propileno a cumeno.

La técnica de deslaminación se puede aplicar a un intermedio estratificado, hinchado, de cualquiera de las zeolitas del tipo MWW. Tal material a menudo se denomina material "como-sintetizado". Estos materiales "como-sintetizados" se preparan adecuadamente como se describe en la bibliografía; la síntesis de la zeolita PSH-3 se describe en el documento US-A-4.439.409, de ERB-1 en el documento EP-A-293.032, de SSZ-25 en el documento US-A-4.826.667, de ITQ-1 en el documento WO 97/19.021, y de MCM-22 en el documento US-A-4.954.325 - adicionalmente el material intermedio óxido hinchado de MCM-22 se describe en WO 92/11.934. Convenientemente, una vez se ha formado el intermedio hinchado y la zeolita está en su estado "como-sintetizado", entonces se lleva a cabo la deslaminación. Sin embargo, también es posible realizar la deslaminación en la mezcla de síntesis mientras se está sintetizando el intermedio. Una vez deslaminado, el material entonces se seca y calcina para eliminar los materiales orgánicos y el agua y con el fin de poner el material óxido en forma sólida. Adicionalmente, puede ser ventajoso llevar a cabo un tratamiento ácido antes del secado y calcinación, como se describe en el documento WO 97/17.290 para ayudar a la floculación del sólido deslaminado.

En el material desestratificado en su forma calcinada se puede identificar fácilmente en su estructura distintiva predominantemente de una sola capa las copas 12 MR abiertas con forma de cáliz y los canales o poros 10 MR expuestos, por TEM (microscopía electrónica de transmisión), muy convenientemente por HRTEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución), véase "What can we observe in zeolite related materials by HRTEM" por Terasaki y Ohsuna, *Catalysis Today*, 23 (1995), 201-218, y también por adsorción de argón a baja presión relativa ( $P/P_0$ ), véase *Analytical Methods in Fine Particle Technology* por Webb y Orr (1977), ISBN O-9.656.783-O-X, sección 3.6.7.2, página 134.

Preferiblemente, el material zeolítico desestratificado tiene una relación atómica de silicio a aluminio en el intervalo de 10 a 100, preferiblemente de 15 a 70, más preferiblemente de 20 a 70. Los materiales desestratificados que tienen una relación atómica silicio a aluminio de 50 han mostrado una actividad de alquilación aromática muy útil.

El término "aromático" cuando se usa en la presente memoria tiene su significado normal en la técnica, y se sobreentenderá que incluye compuestos sin sustituir o sustituidos mono, di y poli-nucleares de carácter aromático. También se incluyen compuestos aromáticos que incluyen heteroátomos. Por "agente olefina de alquilación" se sobreentiende una monoolefina que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, dichas olefinas pueden ser compuestos de cadena lineal o de cadena ramificada que también pueden tener otros grupos funcionales, por ejemplo grupos hidroxilos, con tal de que no interfieran con el procedimiento de alquilación. También se incluyen las mezclas de agentes alquilantes tales como las que se encuentran en las corrientes de gas de refinería.

El procedimiento de la invención se puede usar muy convenientemente para la preparación de un amplio intervalo de compuestos aromáticos alquil-sustituidos incluyendo compuestos alquil-sustituidos de benceno, tolueno, xilenos, fenoles (por ejemplo detergentes sintéticos alquil-fenólicos), naftalenos, naftoles, antracenos, antranoles, y fenantranoles.

Sin embargo, más convenientemente el procedimiento tiene uso en la alquilación del benceno con una monoolefina de 2 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono, y especialmente en la alquilación del benceno con etileno y/o propileno.

El procedimiento de alquilación se lleva a cabo convenientemente en las condiciones convencionales de temperatura y presión apropiadas para los reactivos, y generalmente esto será a una temperatura en el intervalo de 0 a 500°C, una presión en el intervalo de 20 a 25.000 kPa, una relación molar de compuesto aromático a agente alquilante de

## ES 2 223 590 T3

0,1:1 a 50:1, preferiblemente al menos 2:1, y una velocidad espacial horaria en peso de alimentación (WHSV) de 0,1 a 100, preferiblemente de 0,5 a 20. La alquilación se puede operar en base discontinua, semidiscontinua o continua, siendo la operación continua la más preferida desde el punto vista comercial, y en un depósito de lecho fijo, lecho fluidizado o lecho móvil.

5

Lo más preferible es que el procedimiento se aplique a la producción de etilbenceno y cumeno. Estas alquilaciones se operan convencionalmente como una alquilación en fase vapor o como una alquilación en fase líquida. Se pueden aplicar las condiciones convencionales conocidas de operación en la técnica en cada caso.

- 10 Así, la alquilación en fase vapor normalmente se lleva a cabo a temperatura en el intervalo de 350°C a 500°C, preferiblemente 370 a 450°C, combinado con una presión en el intervalo de 1 a 5 MPa, preferiblemente 1,5 a 3 MPa, con una relación molar de benceno a agente olefina de alquilación en el intervalo de 1:1 a 25:1, preferiblemente aproximadamente 5:1. Tales alquilaciones en fase vapor se llevan a cabo convenientemente usando al menos dos reactores alternantes de lecho fijo, cada uno con uno o más lechos de catalizador de alquilación, operando en tándem para permitir el procesamiento y la regeneración del catalizador simultáneamente. Un procedimiento muy adecuado para la producción de etilbenceno es el conocido como el procedimiento Mobil-Badger que fue particularmente desarrollado y comercializado para el uso de ZSM-5.

- 20 Lo más preferido es que el procedimiento de alquilación de la invención se aplique para la producción de etilbenceno o especialmente de cumeno en la alquilación en fase líquida. Los sistemas del procedimiento en fase líquida se pueden hacer funcionar para la producción de cualquiera de los dos productos, a diferencia de los sistemas en fase vapor que tienen que diseñarse específicamente para uno de los dos bencenos alquilados. Generalmente, los sistemas en fase líquida operan a una temperatura en el intervalo de 100 a 350°C, preferiblemente 130 a 270°C, una presión en el intervalo de aproximadamente 2 a 6 MPa, preferiblemente de 2 a 4 MPa, una relación molar de benceno a olefina de 1:1 a 30:1, pero preferiblemente una relación de 2:1 a 10:1, y un WHSV del orden de 0,1 a 20, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 10. Los sistemas en fase líquida que son adecuados para el procedimiento de alquilación de la presente invención son los sistemas de lecho fijo convencionales y el más reciente sistema de destilación catalítica desarrollado por las compañías CR&L y CDTECH. Tales sistemas operan útilmente con un reactor aguas abajo de trans-alquilación utilizando un catalizador de trans-alquilación adecuado que produce el producto adicional deseado a partir de los subproductos isómeros y maximiza así el rendimiento.

- En la destilación catalítica, la reacción y la separación se operan al mismo tiempo, normalmente en el mismo depósito (de destilación). Para las reacciones de alquilación, la destilación catalítica se puede efectuar realmente a baja temperatura y presión usando un solo depósito y puede incorporar útilmente un segundo fraccionador para operar con el depósito de reacción como una columna de destilación. Así, para la producción del cumeno se ha propuesto un solo sistema de reacción/destilación en el que tiene lugar la alquilación y los productos de reacción se separan continuamente por destilación; este sistema realmente opera como un sistema de mezcla de fases que requiere una baja concentración de propileno en la fase líquida (menos de 0,1% en peso) y minimiza la oligomerización del propileno, una causa principal de desactivación del catalizador en la producción del cumeno. En la producción de etilbenceno, el sistema de destilación catalítica propuesto actualmente es una combinación de reactor de alquilación en el que tiene lugar tanto la alquilación como la destilación, y un segundo fraccionador operando con el alquilador como una unidad de destilación; así se recuperan los reactivos en fase vapor sin reaccionar de la parte superior del alquilador y el producto deseado se recupera de la parte inferior del segundo fraccionador.

- 45 El procedimiento de alquilación de la presente invención se puede aplicar no sólo para la producción petroquímica de productos de alquilación, por ejemplo, etilbenceno y cumeno, a partir de reactivos puros, sino también encuentra uso en la eliminación del benceno de los productos de la gasolina. Actualmente, el nivel de benceno en gasolina es de extensa preocupación medioambiental, y la legislación continua fijando límites más rigurosos en las especificaciones de las gasolinas. En un aspecto del procedimiento de la invención, los productos de la gasolina se someten a alquilación con una fuente de etileno y/o propileno, por ejemplo, gases de refinería, gases de combustible y cualquier salida de gases de planta que contenga olefinas C2 a C4, con el fin de eliminar benceno como producto alquilaromático. Esto puede llevarse a cabo convenientemente por alquilación en fase líquida en lecho fijo o por destilación catalítica.

- 55 Cuando el material óxido desestratificado se usa en el procedimiento de la invención, se puede usar solo o en combinación con un agente ligante, un material que es resistente a las condiciones de alquilación y actúa como un soporte. Tales materiales son bien conocidos en la técnica e incluyen óxidos refractarios tales como arcillas, alúmina, sílice y sílice-alúmina. El catalizador se puede usar en forma de gránulos en los que el material óxido, y opcionalmente el agente ligante, en forma de polvo, gránulos y pequeñas partículas se comprimen y se prensan juntas en gránulos grandes, o se pueden usar en forma de extrusionados, en los que el material óxido y opcionalmente el agente ligante y/o los agentes coadyuvantes de extrusión se extruyen a temperatura elevada a presión de alta cizalla. Tales técnicas son muy bien conocidas en la técnica.

- 65 Cuando se usa un reactor de alquilación de lecho múltiple entonces se puede usar el material óxido desestratificado en todos los lechos o un sistema de mezcla de catalizadores junto con catalizadores zeolíticos de alquilación, tales como ZSM-5, zeolita Y y MCM-22 o formas estrechamente relacionadas de ellos.

La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo por cualquier sistema convencional.

## ES 2 223 590 T3

La presente invención se ilustrará ahora con los siguientes ejemplos.

### Ejemplo 1

#### 5 Preparación del material óxido

Primero se sintetizó de manera convencional un precursor de zeolita de estructura tipo MWW, en este caso MCM-22(P), que se compone de capas inorgánicas conectadas unas con otras por una capa de material templatado orgánico (hexametileneimina o HMI). Se disolvieron 0,46 g aluminato sódico (56%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 37%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Carlo Erba) y 1,62 g de hidróxido sódico (98%, de Prolabo) en 203,90 g de agua destilada, después de lo cual se añadieron consecutivamente 12,70 g de HMI (98%, de Aldrich) y 15,72 g de sílice (Aerosil 200, de Degussa). La mezcla se agitó vigorosamente durante 30 minutos a temperatura ambiente, produciendo un gel con una relación atómica silicio a aluminio de 50 (que corresponde a una relación molar silicio a aluminio de 100). La cristalización del precursor laminar se llevó a cabo a 408 K (135°C) durante 11 días en un autoclave agitado de acero inoxidable encamisado con PTFE a presión autógena. El producto cristalino se filtró y lavó con agua destilada hasta que se alcanzó un pH del agua de lavado menor que 9. El material se filtró y secó a 333 K (60°C) durante 12 horas, y mostró el DRX característico del precursor laminar de la estructura MWW, del tipo descrito en el documento WO 92/11.934.

Con el fin de preparar la zeolita de ensayo, se dispersaron 10 g del precursor laminar preparado en 40 g de  $\text{H}_2\text{O}$  milliQ, y se añadieron 200 g de disolución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (29% en peso) y 60 g de una disolución de hidróxido de tetrapropilamonio (40% en peso), dando un pH final de 12,5. La mezcla resultante se calentó a 353 K (80°C), agitando vigorosamente, durante 16 horas con el fin de facilitar el hinchado de las capas del material precursor. En este punto, la suspensión se desestratificó sometiendo la suspensión en un baño de ultrasonidos a tratamiento de ultrasonidos a una frecuencia de 40 kHz y una potencia de 50 W durante 1 hora para dispersar las láminas individuales. Después, el pH se redujo a 3,0 añadiendo HCl (6 M) con el fin de facilitar la floculación del sólido deslaminado. Éste se recuperó por centrifugación y se lavó con agua destilada. Después de secado a 333 K (60°C) durante 12 horas, el sólido se calcinó durante 3 horas a 813 K (540°C) en una corriente de nitrógeno gaseoso y después durante 6 horas al aire. Con este tratamiento de calcinación toda la materia orgánica se descompuso produciendo la zeolita deslaminada tipo MWW que se identificó que tenía las características estructurales de ITQ-2 por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y adsorción de argón.

### Ejemplo de comparación

Se preparó una muestra de zeolita de la estructura MWW denominada MCM-22 que tenía una relación atómica silicio a aluminio de 50 como se describe en el documento US-A-4.954.325.

### Ejemplo 2

#### Alquilación de benceno con etileno

El polvo ITQ-2 preparado en el Ejemplo 1 se prensó en comprimidos, que después se trituraron y cribaron para obtener gránulos de 0,42-0,25 mm de diámetro. Similarmente, la muestra MCM-22 del Ejemplo de comparación se conformó en gránulos comparables. Los catalizadores resultantes se ensayaron para la actividad de síntesis de etilbenceno usando un microreactor tubular de acero inoxidable de lecho fijo y flujo descendente, diámetro interno 4,1 mm y longitud 172 mm, equipado con un sensor de temperatura axial de 1,6 mm (diámetro externo) y calentado por un horno eléctrico de dos zonas. En cada caso, el reactor se cargó con 1,7 gramos del catalizador de ensayo diluido con SiC de 0,84-0,59 mm tamaño de partículas en una relación másica SiC/zeolita de 4.

Las condiciones de reacción usadas en el ensayo catalítico fueron presión total 3,5 MPa, temperatura 240°C, y una relación molar benceno a etilbenceno de 8. En estas condiciones la reacción tuvo lugar como una alquilación en fase líquida.

El catalizador fresco se trató a una temperatura de 150°C y una presión atmosférica de 100 cc/min en una corriente de  $\text{N}_2$  gaseoso que fluyó durante 3 horas. Después de cortar el flujo de nitrógeno, se alimentó benceno al reactor a una velocidad de 100 ml/hora mientras se aumentaba la temperatura y la presión del reactor a las condiciones de reacción deseadas indicadas anteriormente. Después de esto, el flujo de benceno se redujo a 96 ml/hora y finalmente se introdujo etileno procedente de un controlador másico de flujo a una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 1,66. También se introdujo una pequeña cantidad de  $\text{N}_2$  gaseoso (5-10 ml/min a temperatura y presión estándar) con el fin de ayudar a controlar la presión.

Las muestras líquidas de efluente se recogieron en una trampa fría y se analizaron periódicamente fuera de línea en un analizador Varian 3400 GC (cromatógrafo de gases).

Los resultados de la alquilación del material ITQ-2 del Ejemplo y el material MCM-22 del Ejemplo de comparación se muestran gráficamente en la Figura 1 en la que se puede ver claramente que el material ITQ-2 proporciona una transformación de etileno consistentemente mayor y relativamente constante de aproximadamente 75%, en contraste con el rendimiento de la muestra MCM-22 que se niveló a una conversión de etileno constante de aproximadamente

## ES 2 223 590 T3

40% después de aproximadamente 1½ horas a partir de la conversión inicial del 35% (medido a aproximadamente 30 minutos en la corriente).

### Ejemplo 3

#### *Alquilación de benceno con propileno*

También se ensayaron los materiales ITQ-2 y MCM-22, preparados como en el Ejemplo 1 y el Ejemplo de comparación, utilizando el mismo equipo y método de ensayo que en la alquilación de benceno con propileno para formar cumeno.

Las condiciones de reacción en este ensayo fueron presión total 3,5 MPa, temperatura 220°C y una relación molar benceno a propileno de 6. La reacción se llevó a cabo usando un flujo de propileno que dio un WHSV de 3,8, y se repitió (con catalizador fresco) con el flujo de propileno ajustado para dar un WHSV de 7,6.

Los resultados de esta serie de ensayos se muestran en la Figura 2. De nuevo, el material ITQ-2 muestra una actividad de conversión mayor con una consistencia en la conversión más alta con el tiempo que el material de comparación MCM-22. La bajada inclinada en la actividad para los materiales de comparación para cada WHSV ensayado muestra que los materiales se desactivan; para el WHSV de 7,6 esto es particularmente marcado. En contraste, durante el mismo periodo de tiempo en la corriente, el material del Ejemplo 1 muestra un nivel de actividad mantenida lo que demuestra poca desactivación catalítica. La alquilación con MCM-22 cesó pronto debido a desactivación catalítica excesiva; la alquilación con ITQ-2 continuó durante más tiempo con poca desactivación catalítica registrada.

# REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la alquilación de un compuesto aromático con un agente olefina de alquilación, que comprende poner en contacto el compuesto aromático con el agente de alquilación en presencia de material óxido calcinado que es una zeolita MWW desestratificada.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos 50% del material óxido calcinado comprende material de una sola capa.
- 10 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la zeolita MWW desestratificada se ha obtenido por deslaminación, previa a la calcinación, de un material intermedio hinchado o de un material como-sintetizado de las estructuras tipo MWW PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, o MCM-22.
- 15 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el material intermedio hinchado comprende un templatado que es hexametileneimina, o una fuente de iones amonio cuaternario de adamantano, o una mezcla de ellos.
- 20 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material óxido desestratificado se **caracteriza** porque su forma calcinada tiene una estructura microporosa de canales formados por anillos atómicos de 10 miembros que tienen un diámetro de poro de 0,56 nm (5,6 Å) y cavidades con forma de cáliz que miden 0,8 x 0,7 nm (8 x 7 Å) que están abiertos al exterior mediante anillos atómicos de 12 miembros y una capacidad de absorción para 1,3,5-trimetilbenceno a una temperatura de 42°C y una presión de 173,3 Pa de al menos 0,50 mmol/g.
- 25 6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto aromático es benceno y el agente olefina de alquilación es etileno, propileno o una mezcla de ellos.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, que se lleva a cabo operando en fase líquida a una temperatura en el intervalo de 150 a 250°C, una presión en el intervalo de 3 a 5 MPa, una relación molar de benceno a olefina en el intervalo de 2:1 a 10:1, y una velocidad espacial horaria en peso en el intervalo de 1 a 10.
- 30 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, que se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, o en un reactor o sistema reactor de destilación catalítica.
- 35 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, que es la producción de cumeno a partir de propileno y benceno.



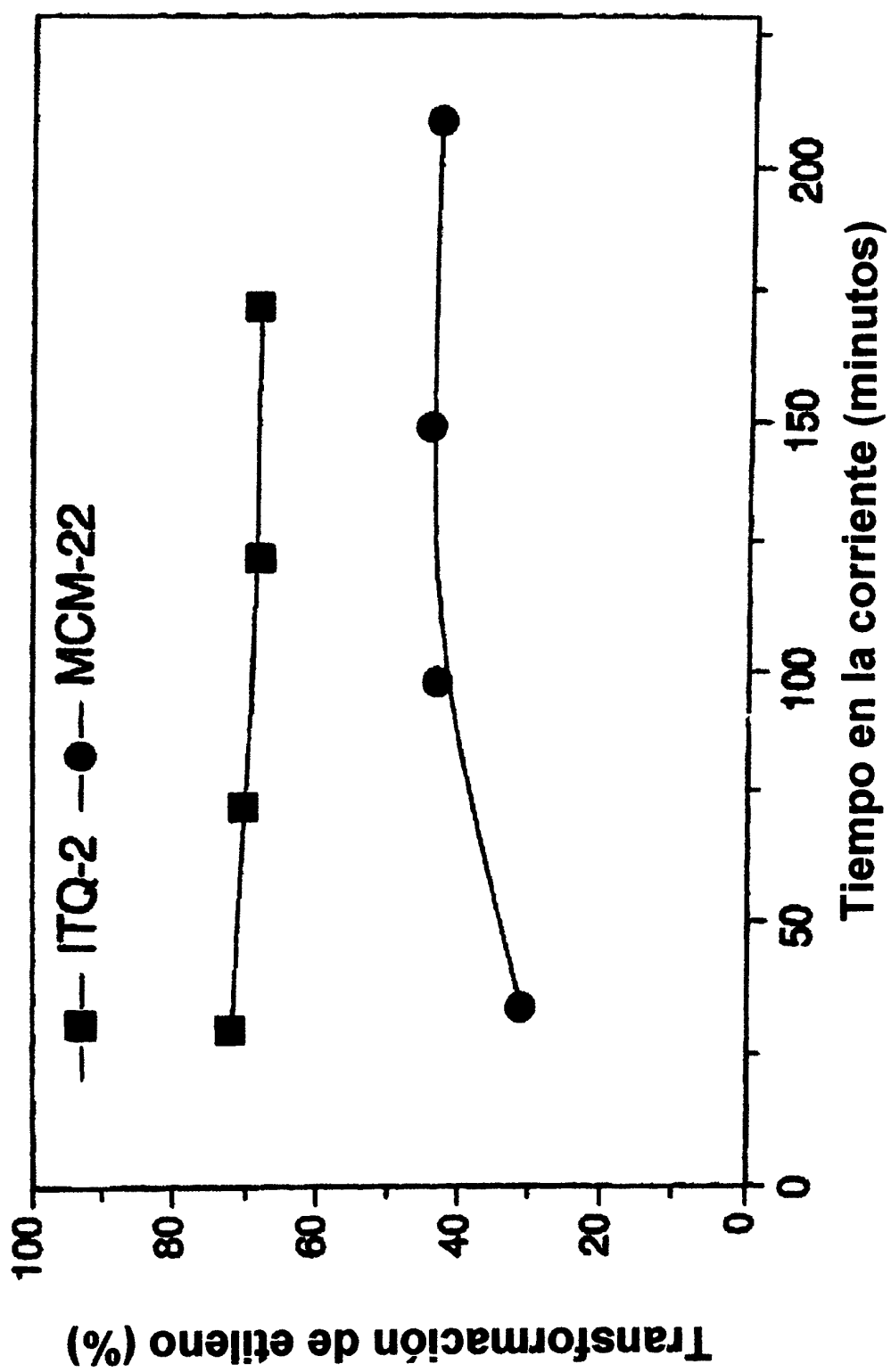


FIG. 1

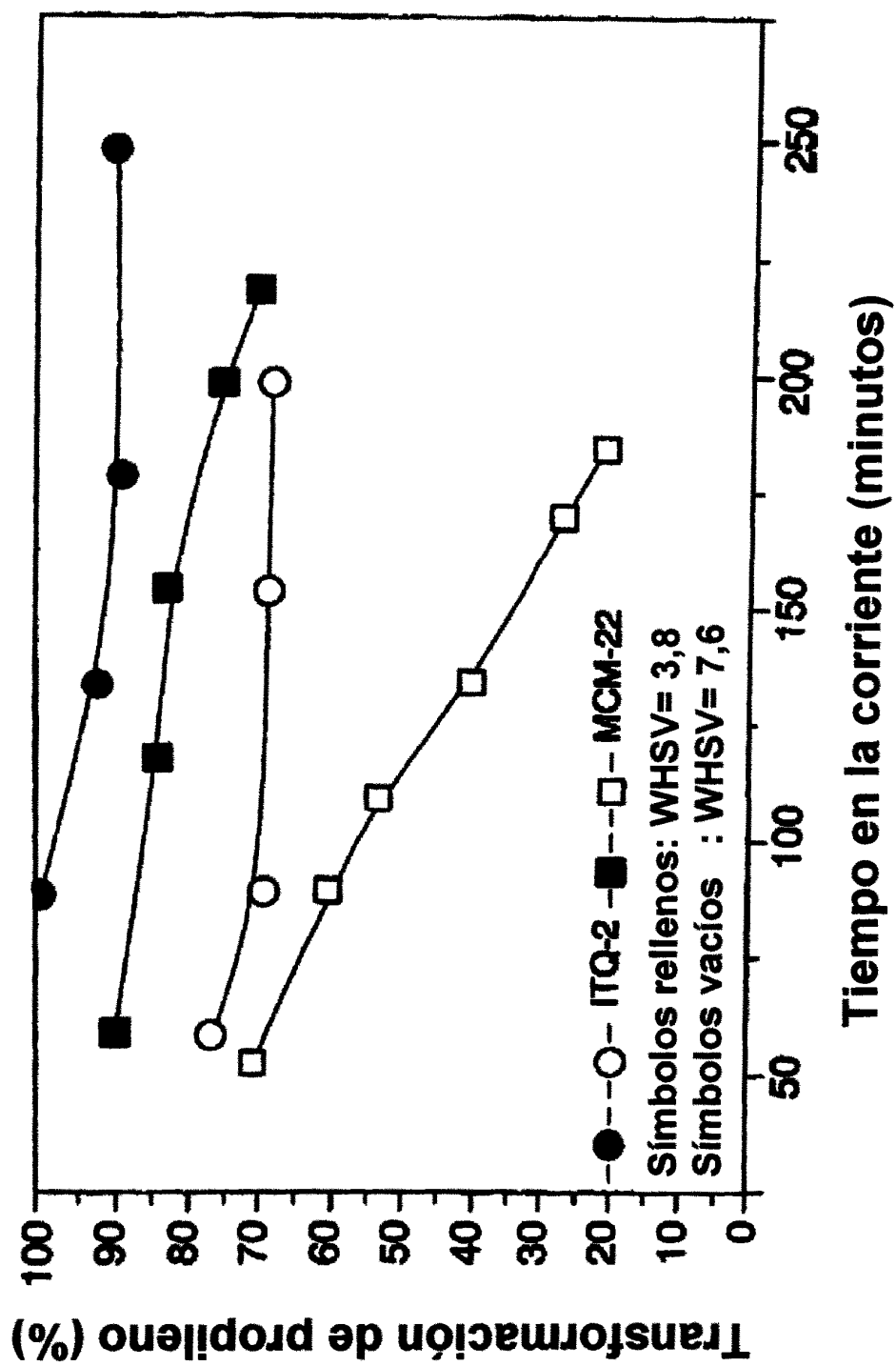


FIG. 2